

BARRIER MATERIAL WITH VEPOR DEPOSITION LAYER AND LAMINATED MATERIAL USING THIS BARRIER MATERIAL

Publication number: JP8267637 (A)

Publication date: 1996-10-15

Inventor(s): SUZUKI HIROSHI; SAJIKI TAKASHI; IWASE HIROSHI; FUKUDA AKIO

Applicant(s): TOPPAN PRINTING CO LTD

Classification:

- **international:** *B32B9/00; C23C14/20; C23C14/20; B32B9/00; C23C14/20; C23C14/20;* (IPC1-7): C23C14/20; B32B9/00

- **European:**

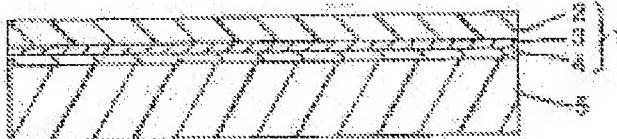
Application number: JP19950075688 19950331

Priority number(s): JP19950075688 19950331

Abstract of JP 8267637 (A)

PURPOSE: To provide a barrier material with excellent transparency which can keep low oxygen permeability and steam permeability even in the case of a deposited film provided with a vapor deposition layer consisting of an inorg. compd. with a thickness being at most a specified value.

CONSTITUTION: This barrier material 1 is prep'd. by provng on a base material 2 a coating layer 4 consisting of a water-soluble polymer and a metal alkoxide or its hydrolyzate on the deposit face of a deposit film wherein a vapor deposition layer 3 consisting of an inorg. compd. with a thickness of 100-400&angst is provided. In addition, the laminated material is provided with a heat sealable resin layer 5 on the coating layer 3 of this barrier material 1.



.....
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-267637

(43)公開日 平成8年(1996)10月15日

(51)Int.Cl.⁶
B 32 B 9/00
// C 23 C 14/20

識別記号 庁内整理番号

F I
B 32 B 9/00
C 23 C 14/20

技術表示箇所
A
Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全5頁)

(21)出願番号 特願平7-75688

(22)出願日 平成7年(1995)3月31日

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 鈴木 浩

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印
刷株式会社内

(72)発明者 左治木 隆

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印
刷株式会社内

(72)発明者 岩瀬 浩

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印
刷株式会社内

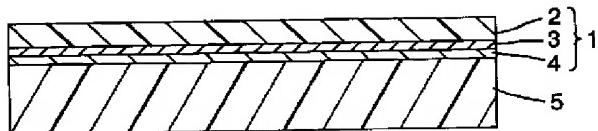
最終頁に続く

(54)【発明の名称】蒸着層を有するバリア材料、およびこのバリア材料を用いた積層材料

(57)【要約】

【目的】厚みが400Å未満の無機化合物からなる蒸着層を設けた蒸着フィルムであっても、低い酸素透過度、水蒸気透過度を維持できる透明性の優れたバリア材料を提供することを目的とする。

【構成】基材2上に、厚み100～400Åの無機化合物からなる蒸着層3を設けた蒸着フィルムの蒸着面に、水溶性高分子と、金属アルコキシドまたはその加水分解物の被覆層4を設けたバリア材料1、及びこのバリア材料1の被覆層3上にヒートシール性樹脂層5を設けた、積層材料である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基材に100Å～400Åの厚さの無機化合物蒸着層を設けた蒸着フィルムの、蒸着面に水溶性高分子と金属アルコキシドまたはその加水分解物を含む被覆層を設けたことを特徴とする、蒸着層を有するバリア材料。

【請求項2】基材に100Å～400Åの厚さの無機化合物蒸着層を設けた蒸着フィルムの、蒸着面に水溶性高分子と塩化錫を含む被覆層を設けたことを特徴とする、蒸着層を有するバリア材料。

【請求項3】基材が、無機化合物蒸着用アンカーコート層を有する、請求項1または請求項2のいずれかに記載の蒸着層を有するバリア材料。

【請求項4】請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のバリア材料の被覆層側に、ヒートシール性樹脂層を設けたことを特徴とする、バリア材料を用いた積層材料。

【請求項5】基材の蒸着層と反対側に外装材を設けたことを特徴とする、請求項4に記載の積層材料。

【請求項6】外装材が、プラスチックフィルム、または2以上のプラスチックフィルムの積層材からなる、請求項5に記載の積層材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の金属酸化物を含む無機化合物蒸着層を設けた蒸着フィルムの改良に係るもので、無機化合物蒸着層の厚みが薄くて透明性が良好なバリア材料、およびこのバリア材料を用いた積層材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、食品、医薬品等の包装に用いられる包装材料は、内容物の変質、特に食品においては蛋白質や油脂等の酸化、変質を抑制し、さらに味、鮮度を保持するために、また無菌状態での取扱いが必要とされる医薬品において有効成分の変質を抑制し、效能を維持するために、包装材料を透過する酸素、水蒸気、その他内容物を変質させる気体による影響を防止する必要があり、これら気体（ガス）を遮断するガスバリア性を備えることが求められている。

【0003】そのため、従来からポリビニルアルコール（以下、PVAとする）、エチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）、あるいはポリ塩化ビニリデン樹脂（PVDC）など一般にガスバリア性が比較的高いといわれる高分子樹脂組成物をラミネートまたはコーティングにより設けたガスバリア性積層体が、包装フィルムとして一般的に使用されてきた。

【0004】また、適当な高分子樹脂組成物（単独では、高いガスバリア性を有していない樹脂であっても）にアルミニウム（Al）などの金属または金属化合物を蒸着した金属蒸着フィルムや、最近では、一酸化珪素（SiO）などの珪素酸化物（SiO_x）薄膜、酸化マ

グネシウム（MgO）薄膜などを、透明性を有する高分子材料からなる基材上に蒸着などの形成手段により形成した蒸着フィルムが開発されている。これらは高分子樹脂組成物からなるガスバリア材より優れたガスバリア特性を有しており、高湿度下での劣化も少ないので、このガスバリア材を包装材料に用いた包装フィルムが一般的に使用され始めている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述のPVA、EVOH系の高分子樹脂組成物を用いてなるガスバリア性積層体は、温度依存性及び湿度依存性が大きいため、高温または高湿下においてガスバリア性の低下が見られ、特に水蒸気バリア性が低下する。また、包装の用途によっては煮沸処理やレトルト処理を行なうとガスバリア性が著しく低下することがある。

【0006】またPVDC系の高分子樹脂組成物を用いてなるガスバリア性積層体は、湿度依存性は小さいが、酸素バリア性を1cc/m²・day・atm以下とする高ガスバリア材（ハイガスバリア材）を実現することは、困難であるという問題がある。また被膜中に塩素を多量に含むため、焼却処理やリサイクリングなど廃棄物処理の面で問題がある。

【0007】さらに上述の金属または金属化合物を蒸着した金属蒸着フィルムや一酸化珪素（SiO）などの珪素酸化物薄膜、酸化マグネシウム（MgO）薄膜を蒸着した蒸着フィルムは、ガスバリア層としての無機化合物の薄膜が可撓性に欠けており、揉みや折り曲げに弱く、また基材との密着性が悪いため、取り扱いに注意を要し、特に印刷、ラミネート、製袋など包装材料の後加工の際に、クラックが発生しガスバリア性が著しく低下する問題がある。また、形成方法に真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ化学気相成長法などの真空プロセスを用いるため、装置が高価であり、また形成工程において局部的に高温となり、基材に損傷を生じたり、低分子量物質あるいは可塑剤等の添加剤などの分解、脱ガスなどに起因する無機薄膜中の欠陥、ピンホール等が発生することがあり、高いガスバリア性を達成できないこと、コスト的に高価となるという問題を有している。

【0008】この無機化合物蒸着層を設けた蒸着フィルムは、蒸着層の厚みが大きければガスバリア性、耐水性が優れたものとなるが、蒸着層を形成するのに時間を使い、生産効率が悪く、また前述したように可撓性が失われてしまう。そして、安定したバリア性を維持するためには、蒸着層の厚みを400Åを超えて形成しなければならなかった。また、酸化ケイ素の場合、厚みが大きくなると着色度合が大きくなり、透明性に欠ける難点があった。一方、蒸着層の厚みが小さければ、特に厚みが400Å未満であると、着色度合が小さく透明性は良好になるが、ガスバリア性、耐水性が低下し、内容物保存性に問題が生じる場合があった。

【0009】そこで、本発明は、透明性に優れ、可撓性を有するとともに酸素、水蒸気などに対するガスバリア性に優れたバリア材料、およびこの材料を用いた積層材料を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、基材2上に、100Å～400Åの厚みの無機化合物からなる蒸着層3を設けた蒸着フィルムの蒸着面に、水溶性高分子と、金属アルコキシドまたはその加水分解物を含む被覆層4を設けたことを特徴とする、蒸着層を有するバリア材料である。

【0011】請求項2に記載の発明は、請求項1の発明の金属アルコキシド、またはその加水分解物を含む被覆層に代えて、塩化錫を含む被覆層を設けたことを特徴とする、蒸着層を有するバリア材料である。

【0012】上記発明において、基材には、無機化合物蒸着用のアンカーコート層を設けることが好ましい。

【0013】また、上記バリア材料の被覆層側には、ヒートシール性樹脂層を設けることが好ましい。

【0014】さらに、上記バリア材料の蒸着層と反対の側には、外装材、特にプラスチックフィルム、または2以上のプラスチックフィルムの積層材からなる外装材を設けることが好ましい。

【0015】

【作用】本発明のバリア材料は、基材に無機化合物蒸着層、水溶性高分子と金属アルコキシドまたはその加水分解物の被覆層、あるいは水溶性高分子と酸化錫からなる被覆層を設けた構成からなるので、蒸着層の厚さが100Å以上400Å未満の厚さであっても1.5cc/m²・day・atm以下の酸素透過度、3.0g/m²・day以下の水蒸気透過度という、高いバリア性を維持することができた。

【0016】また、蒸着層に直接でなく、被覆層を介してヒートシール層を設ける構成とすれば、ヒートシール層形成の際に蒸着層が被覆層により保護されるので、バリア性の低下が小さく、高いガスバリア性、耐水性が維持され、かつ耐内容物性に優れた積層材料が得られる。そして、蒸着層上に被覆層を形成することにより、蒸着層単体の場合より透明性が向上する。さらに、容器成形時に発生するクラックが少ないので、浸透性の大きい内容物を充填包装しても重量変化が少ないことは勿論、内容物中の成分による層間の接着強度の低下も小さいものとなる。

【0017】

【実施例】本発明の一実施例を詳細に説明する。図1は、本発明のバリア材料を用いた積層材料の構成を説明する断面図である。

【0018】図1において、1はバリア材料であり、2は基材、3は無機化合物蒸着層、4は被覆層、5はヒートシール性樹脂層である。基材2は、シート状またはフ

イルム状のものであって、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等）、ポリアミド（ナイロン-6、ナイロン-66等）、ポリ塩化ビニル、ポリイミドなど、あるいはこれらの高分子の共重合体など、通常包装材料として用いられるプラスチックフィルムないしはシートが使用できる。

【0019】この基材2には、例えば帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤など公知の添加剤を加えることができ、必要に応じて適宜添加される。

【0020】さらに基材2の表面（蒸着面）をコロナ処理、アンカーコート処理等の表面改質を行い、蒸着層の密着性を向上させることも可能である。

【0021】無機化合物蒸着層3は、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、錫などの酸化物、窒化物、弗化物の単体、あるいはそれらの複合物からなり、真空蒸着法、スペッタリング法、プラズマ気相成長法（CVD法）などの真空プロセスにより形成される。

【0022】無機化合物蒸着層3の膜厚は、100Å～400Åの範囲で、被覆層4は、水溶性高分子と、(a)1種以上の金属アルコキシド及びその加水分解物、または(b)塩化錫の少なくとも一方を含む水溶液、あるいは水／アルコール混合溶液を主剤とするコーティング剤からなる。水溶性高分子と塩化錫を水系（水あるいは水／アルコール混合）溶媒で溶解させた溶液、あるいはこれに金属アルコキシドを直接、あるいは予め加水分解させるなどの処理を行ったものを混合した溶液を、プラスチック基材2上の無機化合物蒸着層3にコーティング、加熱乾燥し、形成したものである。コーティング剤に含まれる各成分について以下に詳述する。

【0023】本発明でコーティング剤に用いられる水溶性高分子はポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウムなどが挙げられる。特にポリビニルアルコール（PVA）を本発明のガスバリア性積層体のコーティング剤に用いた場合にガスバリア性が最も優れる。ここでいうPVAは、一般にポリ酢酸ビニルをケン化して得られるもので、酢酸基が数十%残存している、いわゆる部分ケン化PVAから、酢酸基が数%しか残存していない完全ケン化PVAまでを含み、特に限定されるものではない。

【0024】また、塩化錫は塩化第一錫（SnCl₂）、塩化第二錫（SnCl₄）、あるいはそれらの混合物であってもよく、無水物でも水和物でも用いることができる。

【0025】さらに金属アルコキシドは、テトラエトキシシラン〔Si(OCH₃)₄〕、トリイソプロポキシアルミニウム〔Al(O-2'-CH₃)₃〕などの一般式、

M (OR)。

(M : Si、Ti、Al、Zr等の金属、R : CH₃、C₂H₅等のアルキル基)で表せるものである。中でも、テトラエトキシシラン、トリイソプロポキシアルミニウムが加水分解後、水系の溶媒中において比較的安定であるので好ましい。

【0026】上述した各成分を単独またはいくつかを組み合わせてコーティング剤に加えることができ、さらにコーティング剤のバリア性を損なわない範囲で、イソシアネート化合物、シランカップリング剤、あるいは分散剤、安定化剤、粘度調整剤、着色剤など公知の添加剤を加えることができる。

【0027】例えばコーティング剤に加えられるイソシアネート化合物は、その分子中に2個以上のイソシアネート基(NCO基)を有するものであり、例えばトリレンジイソシアネート(TDI)、トリフェニルメタントリイソシアネート(TTI)、テトラメチルキシレンジイソシアネート(TMxDI)などのモノマー類と、これらの重合体、誘導体などがある。

【0028】コーティング剤の塗布方法には、通常用いられる、ディッピング法、ロールコーティング法、スクリーン印刷法、スプレー法など従来公知の手段が用いられる。皮膜の厚さはコーティング剤の種類によって異なるが、乾燥後の厚さが約0.01~100μmの範囲であればよいが、50μm以上では、膜にクラックが生じやすくなるため、0.01~50μmとすることが望ましい。

【0029】以上の構成からなるバリア材料は、本発明の積層材料において1層設けられるが、さらに高いバリア性が必要な場合には、バリア材料を2層以上設けた構成にすることができる。

【0030】そして、ヒートシール性樹脂層5は、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン共重合体、飽和ポリエステル等、ヒートシール性を有する樹脂であれば目的に応じて使用することができる。このヒートシール性樹脂層5は、フィルム化した材料を接着剤を介してラミネートして設けてもよいし、溶融した樹脂を直接押出しコーティングによりラミネートしてもよい。

【0031】さらに、上記バリア材料1の蒸着層3と反対の側には、図示しない外装材を設けることができる。この外装材としては、通常の包装材料に用いられる材料が任意に用いることができ、プラスチックフィルム、または2以上のプラスチックフィルムの積層材が好ましく用いられる。

【0032】この積層材料は、ヒートシール性樹脂層を内面として、ピロー包装袋、4方シール袋、3方シール袋、ガゼット状袋、スタンディングパウチ、バッグインボックスの内袋等の容器に成形して用いることができる。

【0033】<実施例1>厚さ12μmのポリエチレン

テレフタレート(PET)をプラスチック基材とし、その上面にSiO(酸化ケイ素)を蒸着源とし、抵抗加熱方式による真空蒸着法により、膜厚100Åの蒸着層を形成し、さらに下記組成からなる塗液をバーコーターにより塗布し、乾燥機で120℃、1分間乾燥させ、厚さ約0.5μmの被覆層を形成した。

【0034】・塗液の成分

テトラエトキシシラン[Si(OCH₃)₄]10.4gに塩酸(0.1N)を89.6g加え、30分間攪拌し加水分解させた固形分3wt% (SiO₂換算)の加水分解溶液(A)と、ポリビニルアルコールの3.0wt%の水/イソプロピルアルコール(90/10)溶液(B)を混合した組成。

【0035】そして得られた積層材料の酸素透過度、水蒸気透過度、および黄色度を測定した。酸素透過度は、モコン法により測定し、0.24cc/m²·day·atm(30℃、70%RH)であり、水蒸気透過度は、モコン法により測定し、2.62g/m²·day(40℃、90%RH)、黄色度は、13.3(10枚重ね、色差計により測定)であった。

【0036】<比較例1>実施例1の被覆層を設けない以外は、実施例1と同じ構成の材料について、実施例1と同様のテストを行なった。酸素透過度は、15.7cc/m²·day·atmであり、水蒸気透過度は、17.9g/m²·day、黄色度は、13.8であった。

【0037】<実施例2>実施例1の蒸着層の厚さを200Åにした以外は、実施例1と同じ構成の材料とした。この材料の酸素透過度は、0.21cc/m²·day·atm、水蒸気透過度は、1.15g/m²·day、黄色度は、20.2であった。

【0038】<比較例2>実施例2の被覆層を設けない以外は、実施例2と同様の構成とし、実施例2と同様に測定した。この材料の酸素透過度は、5.52cc/m²·day·atm、水蒸気透過度は、9.20g/m²·day、黄色度は、21.7であった。

【0039】<実施例3>実施例1の蒸着層の厚さを300Åにした以外は、実施例1と同様の構成の材料とした。この材料の酸素透過度は、0.17cc/m²·day·atm、水蒸気透過度は、0.92g/m²·day、黄色度は、28.5であった。

【0040】<比較例3>実施例3の被覆層を設けない以外は、同様の構成とし、同様に測定した。この材料の酸素透過度は、4.63cc/m²·day·atm、水蒸気透過度は、4.07g/m²·day、黄色度は、30.2であった。

【0041】<実施例4>実施例1の蒸着層の厚さを400Åにした以外は、実施例1と同じ構成の材料とした。この材料の酸素透過度は、0.23cc/m²·day·atm、水蒸気透過度は、0.54g/m²·day

7

y、黄色度は、36.1であった。

【0042】<比較例4>実施例4の被覆層を設けない以外は、同様の構成とし、同様に測定した。この材料の酸素透過度は、 $5.52 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、水蒸気透過度は、 $2.54 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 、黄色度は、43.2であった。

【0043】

【発明の効果】本発明は、以上の構成からなるので、無機化合物の蒸着層の厚みが400Å未満であっても、酸素透過度が $1.5 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、水蒸気透過度は、 $3.0 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下のバリア性を維持することができる。

【0044】また、積層材料とした場合、バリア材料の蒸着層に直接ラミネートすることができないので、ラミネー

8

ト加工時のバリア性の低下が小さい。さらに、蒸着層の厚さが薄いので、透明性が優れている上、蒸着層を形成する時間が短くて済み、生産効率がよく、価格的にも優位なものである。

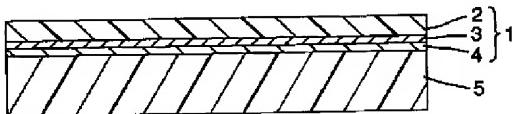
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のバリア材料を用いた積層材料を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 …バリア材料
- 2 …基材
- 3 …無機化合物蒸着層
- 4 …被覆層
- 5 …ヒートシール性樹脂層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 福田 彰男

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印
刷株式会社内